

003660851

WPI Acc No: 1983-20831K 198309

XRAM Acc No: C83-020315

**Simultaneous prodn. of beta silicon carbide and stabilised zirconia -  
from zircon sand powder, carbon powder and powder of oxide of calcium  
magnesium or yttrium**

Patent Assignee: SHOWA DENKO KK (SHOW )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 58009808	A	19830120				198309 B

Priority Applications (No Type Date): JP 81107950 A 19810710

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 58009808	A	4		

Abstract (Basic): JP 58009808 A

Zircon sand powder, carbon powder and powder of at least one of CaO, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or a compound, forms the oxide on heating, are mixed and granulated. Carbon granules are placed around the prepared granules and heated at 1500-2100 deg.C under non-oxidative atmos. so that silica component of the granules becomes gaseous silicon oxide to be removed from the granules. The gaseous silicon oxide is reacted with carbon granules to produce beta-SiC while in the granules, solid solution is formed, thus stabilised zirconia is produced.

Beta-SiC micropowder is used for beta-SiC sintering material or deoxidising agent for steel. ZrO<sub>2</sub> is used for refractories, and abrasives etc.

Title Terms: SIMULTANEOUS; PRODUCE; BETA; SILICON; CARBIDE; STABILISED;  
ZIRCONIA; ZIRCON; SAND; POWDER; CARBON; POWDER; POWDER; OXIDE; CALCIUM;  
MAGNESIUM; YTTRIUM

Derwent Class: E32; E36; L02; M24

International Patent Class (Additional): C01B-031/36; C01G-025/02;  
C04B-035/56

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): E31-P06; E35-L; L02-E09; L02-F04; L02-G08; L02-H02A  
; M24-C02

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—9808

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 B 31/36  
C 01 G 25/02  
C 04 B 35/56

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

7310—4G  
7202—4G  
7158—4G

⑬ 公開 昭和58年(1983)1月20日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭  $\beta$ -SiCと安定化ジルコニアを同時に製造  
する方法

⑮ 特 願 昭56—107950

⑯ 出 願 昭56(1981)7月10日

⑰ 発 明 者 吉田保夫

横浜市磯子区汐見台3—2—32  
03—343号

⑱ 発 明 者 沢村建太郎

塩尻市大字宗賀545—2昭和社  
宅104

⑲ 出 願 人 昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9  
号

⑳ 代 理 人 弁理士 志賀正武

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

$\beta$ -SiCと安定化ジルコニアを同時に製造す  
る方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) ジルコンサンド粉末と炭素粉末及び $\text{O}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、

$\text{Y}_2\text{O}_3$ から選ばれた少なくとも1種の酸化物粉末  
又は加熱によりこれらの酸化物となる化合物粉末  
とを混合造粒し、その造粒物の周囲に炭素粒状物  
を配置し非酸化性雰囲気下で1500～2100  
℃の温度範囲で加熱することにより、造粒物中の  
シリカ分を気相のシリコン酸化物にして造粒物外  
に放出し、それを炭素粒状物と反応させて $\beta$ -  
SiCとなし、造粒物中には実質的に前記配合物の  
少なくとも1種が固溶した安定化ジルコニアを残  
置させ、この両方を分離することからなる $\beta$ -  
SiCと安定化ジルコニアを同時に製造する方法。

(2) ジルコンサンド粉末と炭素粉末と共に混合造粒  
する酸化物粉末が、熱分解によつて酸化物となる

$\text{O}_2$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Y}$ の化合物である特許請求の範囲第1  
項記載の $\beta$ -SiCと安定化ジルコニアを同時に製  
造する方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、ジルコンサンドを原料として $\beta$ -  
SiCと安定化ジルコニアを同時に製造する方法に  
関する。

$\beta$ -SiCは一般にシリカ(SiO<sub>2</sub>)と炭材を混  
合し、加熱することにより製造されている。生成  
物は微粉末として得られる。

この $\beta$ -SiC微粉は、近年機械構造材料として  
注目されている $\beta$ -SiC焼結体の原料として用い  
られる他、鉄鋼の脱酸剤としても用いられる。

$\text{ZrO}_2$ は、高融点、高硬度を有し、耐火剤、研  
磨材、発熱体電子材料等に用いられる。その製法  
は通常ジルコンサンドと炭材を混合し、アーク炉  
で脱ケイする方法が採られている。ジルコンサン  
ドにその中のSiO<sub>2</sub>分を還元してSiOにする割合  
の炭材を配合し、還元してSiO<sub>2</sub>分はSiOガスと  
して炉外に排出し、 $\text{ZrO}_2$ を残置させるものであ

る。

しかし、この方法はアーク炉であるため、多大のエネルギーを要し、また排出された $\beta$ -SiO<sub>2</sub>は酸化して $\beta$ -SiO<sub>2</sub>として回収されるが、その回収も容易でない。

また、 $ZrO_2$ は昇温すると1000℃近傍で単斜晶から正方晶に変化し、これに伴って収縮する性質を有する。この体積変化は、温度変化に伴って可逆的に行なわれるのでひび割れ等などの原因となる。

このため、従来 $ZrO_2$ を耐火材等に使用する場合には、 $CaO$ 、 $MgO$ 、 $Y_2O_3$ の少なくとも1種を10～28モル%添加し、高温焼成して溶融、固溶化し、低温域においても正方晶を保持する状態、所謂安定化状態として用いている。

ところで従来の安定化法は、多大のエネルギーを消費して製造した $ZrO_2$ に所定量の $CaO$ 、 $MgO$ 、 $Y_2O_3$ 等を添加して、焼結あるいは電融などを行なっていたので、さらに多量のエネルギーを消費する欠点があつた。

ジルコンサンドは、通常殆んどジルコン( $ZrSiO_4$ )からなる鉱物で、総計で1%以下の $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $CaO$ 等の不純物を含有している。

このジルコンサンドを粉砕して粉末とする。粒度は造粒物の強度及び反応性を高めるため細い程よく、少なくとも74 $\mu$ 以下位にする必要がある。好ましくは44 $\mu$ 以下である。

炭素粉末は石油コークス、石炭コークス、木炭等殆んど炭材が使用でき、粒度はジルコンサンドと同様である。

また安定化剤は、 $Ca$ 、 $Mg$ 、 $Y$ の酸化物は勿論使用出来るが、熱分解によつて得られる酸化物の方が活性である。また、その熱分解温度は、 $ZrO_2$ の生成温度に近い程生成した酸化物の活性が有効に利用出来て好ましい。

熱分解した時点で活性な酸化物が得られる化合物としては、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩等があるが、分解時有害ガスを発生しない炭酸塩が好的に使用される。

上記ジルコンサンド、炭材および安定化剤は、

本発明は、ジルコンサンドを脱珪して、得た $ZrO_2$ が脱珪時に活性であり、容易に $CaO$ 、 $MgO$ 、 $Y_2O_3$ 等と固溶体をつくることを知見し、この知見に基づいて完成されたものでジルコンサンドを原料として、 $\beta$ -SiO<sub>2</sub>と安定化 $ZrO_2$ とを容易に分離可能な形態で生成させ、一挙に $\beta$ -SiO<sub>2</sub>と安定化 $ZrO_2$ とを得る方法である。

即ち、本発明は、ジルコンサンド粉末と炭素粉末及び $CaO$ 、 $MgO$ 、 $Y_2O_3$ から選ばれた少なくとも1種の酸化物粉末とを混合造粒し、その造粒物の周囲に炭素粒状物を配置し、非酸化性雰囲気下で1500～2100℃の温度範囲で加熱することにより、造粒物中のシリカ分を気相のシリコン酸化物にして造粒物外に放出し、それを炭素粒状物と反応させて $\beta$ -SiO<sub>2</sub>となし、造粒物中には實質的に前記配合物の少なくとも1種が固溶した安定化ジルコニアを残置させ、この両者を分離することからなる $\beta$ -SiO<sub>2</sub>と安定化ジルコニアを同時に製造する方法である。

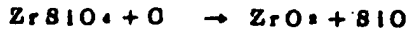
以下本発明をさらに詳しく説明する。

それぞれ別個に粉砕した後混合してもよいが、混合粉砕してもよい。粉砕機は、いずれの場合もボールミル、振動ミル、遠心ロールミル等が使用される。

混合粉末の造粒には、ベンゼンタイザー、マルメライザー、ブリエットマシン等が使用され、その酸液粉、 $CaO$ 、 $PVA$ 、アラビヤゴム等の水溶液を一次結合剤として使用してもよい。造粒物の大きさは2～15mmの範囲で選ぶのが適当である。この範囲内で、後述する生成物の分離を考慮して造粒物の周囲に配置される炭素粒状物の大きさととの関連で選定することが望ましい。造粒物の大きさが2mmより小さいとジルコンサンド、炭素および安定剤の各粉末との均一混合がむずかしく、発生する $CO$ ガスの通気性も悪化する。また15mmより大きいと、造粒物内部での反応速度が遅くなり、さらに気相のシリコン酸化物が放出しにくくなる。

ジルコンサンドと炭素との混合割合は重要で、これは生成物、特に造粒物に残留する生成物の組

成を考慮して、定める必要がある。造粒物内の反応は基本的には次式と考えられる。



一般に $\text{SiO}_2$ と $\text{O}$ の反応は、初めに $\text{SiO}$ ガス生成反応が起ると云はれており、本発明においては $\text{SiO}_2$ 分は $\text{SiO}$ を主体とする気相のシリコン酸化物となつて造粒物外に放出されと考えられる。(以下気相のシリコン酸化物は $\text{SiO}$ ガスという。)

上式のようにジルコンサンドと $\text{O}$ の反応において、 $\text{ZrO}_2$ と $\text{SiO}_2$ を完全に分離する理論量は等モルであるが、実際の反応においては、原料混合の多少の不均一性があるので、ある程度の幅を持たせることができる。しかし安定化剤に $\text{CaO}$ 又は $\text{BaO}$ 分解によつて $\text{CaO}$ を生成するものを使用する場合は、ジルコンサンドに対する $\text{O}$ の割合はさらに重要となる。すなわち、 $\text{ZrSiO}_4$  1モルに対して $\text{O}$ が1モル以下であると、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 中に $\text{SiO}_2$ が残留し、これが $\text{CaO}$ と反応して安定な $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ を形成する。また $\text{O}$ が2モルより多くなると $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 中の $\text{SiO}_2$ を $\text{SiO}$ として

$\beta$ - $\text{SiO}$ で被覆された状態が形成されることである。そして $\text{SiO}$ ガスが充分存在しておれば最後には殆んど全部を $\beta$ - $\text{SiO}$ とすることも可能と思われるが、実際には、 $\text{SiO}$ ガスの通気性の問題等により $\text{O}$ は残留する。炭素粒状物の中心部まで反応させようとする $\text{SiO}$ ガスが捕捉されないで、系外に逸散する分が生ずるので、炭素粒状物は過剰に用いることが望ましい。 $\beta$ - $\text{SiO}$ と $\text{O}$ の分離は、例えば $\text{O}$ を燃焼等により除去すればよく、簡単であり、過剰の $\text{O}$ の存在は何ら障害にならない。従つて炭素粒状物はジルコンサンドの $\text{SiO}_2$  1モルに対し2～5モルの範囲が適当である。

上記説明から明かなように、 $\text{SiO}$ ガスは炭素粒状物に吸収されて反応が進行する。従つて炭素粒状物は気孔率が高く表面積が大きいものが望ましい。具体的には木炭、活性炭等或いは微粉炭を造粒したものが好適である。比表面積で表わすと、 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものが望ましい。また反応性からは黒鉛化度が低いものがよい。粒状物は、カーボンブラック等の末を造粒して用いることも

揮散させるばかりでなく、揮散した $\text{SiO}$ と反応して $\beta$ - $\text{SiO}$ となり、 $\text{ZrO}_2$ ペレット中に残存する。

安定化 $\text{ZrO}_2$ を耐火材として利用する場合には、多少 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{ZrO}$ 等が含まれても支障がない場合がある。また $\text{ZrO}$ は、酸化処理すれば容易に $\text{ZrO}_2$ (単斜晶)にすることが出来る。

上記の事から、安定化 $\text{ZrO}_2$ に混入する成分を低くしたい場合には、 $\text{ZrSiO}_4$  1モルに対し $\text{O}$  1～1.2モルの範囲が好ましく、混入成分がある程度許容される場合には0.8～2.0モルの範囲が適する。

本発明においては、造粒物の周囲に炭素粒状物を配置することが特徴である。炭素粒状物は、造粒物から放出された $\text{SiO}$ ガスと反応し、 $\beta$ - $\text{SiO}$ となる。その反応は次式である。



従つて、炭素粒状物は反応性が大きいものが望ましい。またこの場合の反応で注目すべきことは、炭素粒状物の表面から次第に内部に向つて反応が進行し、従つて途中においては、粒状物の表面が

出来る。

$\beta$ - $\text{SiO}$ は炭素粒状物の表面から生成し、内部に進行するが、生成率に関係なく、生成物の大きさは初めの炭素粒状物の大きさと同じである。そして内部に $\text{O}$ を保持した $\beta$ - $\text{SiO}$ 粒状物は、強固であり、取扱ひ中に壊れることがない。この性質を利用して $\beta$ - $\text{SiO}$ と安定化 $\text{ZrO}_2$ を分離することができる。すなわち上記した如く、 $\beta$ - $\text{SiO}$ は反応後も元の炭素粒状物の大きさを維持しており、一方ジルコンサンド造粒物は通常 $\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ が放出され、この過程で壊れて粉化する。したがつて、粒度の差によつて容易に分離することが出来る。しかしジルコンサンド造粒物が粉化しない場合もあるので、あらかじめジルコンサンド造粒物と炭素粒状物の両者の粒度に差を持たせ、造粒物が粉化しない場合でも分離出来るように、炭素粒状物をジルコンサンド造粒物より大きくしておく必要がある。具体的には5～20mmの範囲で造粒物より粒度の大きい炭素粒状物を選ぶのが好ましい。

また分離は比重差によつても可能である。SiO<sub>2</sub>の比重は安定化ZrO<sub>2</sub>よりかなり小さいのでOxO、MgO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZrO<sub>2</sub>の固溶体に一部SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>等が複合したとしても、両者の比重分離は可能である。この場合には、特にジルコンサンド造粒物の粒径に差をつけなくてもよい。両者を粉砕し、O<sub>2</sub>を燃焼した後比重差(比重液)によつて分離する。

炭素と安定剤を混合したジルコンサンド造粒物と炭素粒状物は、できるだけ均一に分散させ、次にこれを加熱する。加熱装置は、特に限定されるものではなく、非酸化性雰囲気で加熱できるものであればよい。原料中心部に発熱体を設け、その周囲を加熱する。SiO<sub>2</sub>製造において用いられている所謂アチソン方式によつても可能であるが、未反応原料が残らないように外周部を反応させることが必要である。これは未反応原料と生成物の分離が面倒となるからである。最も望ましい加熱炉は例えば黒鉛円筒反応容器を縦にし、その外側に黒鉛発熱体を配置し、容器の上部より原料を装

入し、下部より生成物を取り出す方式である。これによれば連続化が可能である。この装置は、シリカ原料とするβ-SiO<sub>2</sub>の連続製造で使用する公知の装置を用いることができる。発生するCOガスの回収、生成物導出部の気密機構は常法に従つて設けられる。

反応帯は、COガス等を含む非酸化性雰囲気であり、その温度は1400～2100℃である。前記した反応を進行させるには最低1400℃は必要であり、また上限を2100℃としたのは、この温度を超えると安定化ZrO<sub>2</sub>造粒物中のSiO<sub>2</sub>生成量が多くなるからである。その理由は次のように推定される。β-SiO<sub>2</sub>からα-SiO<sub>2</sub>に転換するには、一旦気相(SiO)を経ると云われており、この気相が安定化ZrO<sub>2</sub>にも侵入し、そこでα-SiO<sub>2</sub>が生成することによる。

本発明において、生成するSiO<sub>2</sub>は大部分β-SiO<sub>2</sub>であるが、1部α-SiO<sub>2</sub>が混入してもよい。β-SiO<sub>2</sub>からα-SiO<sub>2</sub>への転移する割合は温度と時間によつて決まる。

β-SiO<sub>2</sub>を主体とする生成物及び安定化ZrO<sub>2</sub>を主体とする生成物は、粒径差、比重差により容易に分離できる。

上記のように本発明によれば、ジルコンサンド、O<sub>2</sub>、およびOxO、MgO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合物を非酸化性雰囲気中で加熱することによりβ-SiO<sub>2</sub>と安定化ZrO<sub>2</sub>とを一挙に得ることが出来る。

次に実施例を示して本発明を具体的に説明する。

#### 実施例1

ジルコンサンド、オイルコークス、炭酸/カルシウムをそれぞれ4.4μ以下に粉砕し、所定量を配合し、パンペレタイザを用いて3～5mm径に造粒した。またオイルコークスを6～10mmに篩分けし、上記混合造粒物と均一になるように充分混合した。

この混合物を黒鉛発熱体型炉で1800℃、停留時間1時間の条件で連続操業した。

生成物のうち混合造粒物は茶褐色を呈しX線解析の結果正方晶のジルコニアと同定された。また6～10mmのオイルコークスは元の形状を保ち、

緑色を呈し、β-SiO<sub>2</sub>と同定された。

#### 実施例2

安定化剤としてY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を使用した他は、実施例1と同じ手法で行なつた。その結果、安定化ジルコニアとβ-SiO<sub>2</sub>を同時に得ることが出来た。

出願人 昭和電工株式会社

代理人 弁護士 志賀正

